



(1) Veröffentlichungsnummer:

**0 138 757** 

12

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 84810411.3

2 Anmeldetag: 20.08.84

(f) Int. Cl.4: **C 07 C 103/375**, C 07 C 102/00, C 07 C 149/42, C 07 D 213/64, A 01 N 37/22, A 01 N 43/40

(30) Priorität: 26.08.83 CH 4670/83 27.03.84 CH 1525/84 Anmelder: CIBA-GEIGY AG, Postfach, CH-4002 Basel (CH)

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 24.04.85
 Patentblatt 85/17

Erfinder: Böger, Manfred, Wilhelm Glock-Strasse 14, D-7858 Weil am Rhein 5 (DE) Erfinder: Drabek, Jozef, Dr., Benkenstrasse 12, CH-4104 Oberwil (CH) Erfinder: Neumann, Rainer, Dr., Rooseveltstrasse 4, CH-4102 Binningen (CH)

Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR IT LI NL

(54) Oxalsäureanilide.

Neue Oxalsäuredianilide der Formel

worin

R Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Methoxy, Äthoxy,  $C_1$ - $C_2$ -Fluoralkoxy mit 1 bis 5 Fluoratomen;

 $R_1$  Wasserstoff, Halogen, Methyl, Methoxy, Åthoxy,  $C_1$ - $C_3$ -Alkylthio oder Cyano;

R. Wasserstoff, Halogen, Methyl oder Methoxy;

 $R_a$  und  $R_a$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl;

R<sub>s</sub> Wasserstoff, Halogen, Methyl, Acetyl oder Trifluormethyl;

Re Wasserstoff, Halogen, Methyl, Trifluormethyl oder Carbalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil; und

R, Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Fluoralkyl mit 1 bis 7 Fluoratomen, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkoxy mit 1 bis 7 Halogenatomen, oder den Rest



(1)

wobei Re für Wasserstoff, Chlor, Trifluormethyl oder einen perhalogenierten Äthylrest und X für Wasserstoff oder Chlor stehen, oder den Rest

wobei R<sub>o</sub> für Wasserstoff, Chlor, Brom, Methoxy oder Äthoxy steht, oder den Rest

10

8

wobei R<sub>10</sub> und R<sub>11</sub> unabhängig vonelnander für Wasserstoff, Halogen, Methyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethyl und Y für ein Sauerstoff- oder Schwefelatom stehen, oder den Rest



wobel R<sub>12</sub> und R<sub>13</sub> für C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl stehen; bedeuten, mit der Massgabe, dass R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> und R<sub>7</sub> nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten. Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen sowie diese enthaltenden Mittel zur Bekämpfung von Insekten und Vertretern der Ordnung Akarina. Die neuen Verbindungen zeichnen sich durch larvizide Wirkung, speziell gegen pflanzenschädigende Insekten, aus.

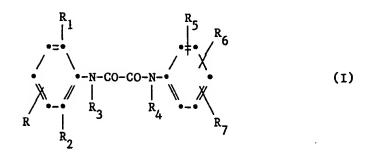
### 5-14566/1-3

CIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

#### Oxalsäureanilide

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Oxalsäuredianilide, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in der Schädlingsbekämpfung.

Die erfindungsgemässen Verbindungen haben die Formel I



worin

R Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Methoxy, Aethoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Fluoralkoxy mit 1 bis 5 Fluoratomen;

R<sub>1</sub> Wasserstoff, Halogen, Methyl, Methoxy, Aethoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Fluor-alkoxy mit 1 bis 5 Fluoratomen, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylthio oder Cyano;

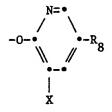
R<sub>2</sub> Wasserstoff, Halogen, Methyl oder Methoxy;

 $R_3$  und  $R_\Delta$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl;

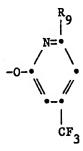
R<sub>5</sub> Wasserstoff, Halogen, Methyl, Acetyl oder Trifluormethyl;

R<sub>6</sub> Wasserstoff, Halogen, Methyl, Trifluormethyl oder Carbalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil: und

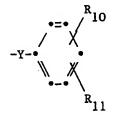
R<sub>7</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Fluoralkyl mit 1 bis 7 Fluoratomen, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkoxy mit 1 bis 7 Halogenatomen oder den Rest



wobei  $R_8$  für Wasserstoff, Chlor, Trifluormethyl oder einen perhalogenierten Aethylrest und X für Wasserstoff oder Chlor stehen, oder den Rest



wobei  $R_9$  für Wasserstoff, Chlor, Brom, Methoxy oder Aethoxy steht, oder den Rest



wobei  $R_{10}$  und  $R_{11}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Methyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethyl und Y für ein Sauerstoff- oder Schwefelatom stehen, oder den Rest

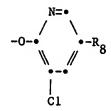


wobei  $R_{12}$  und  $R_{13}$  für  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl stehen;

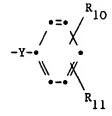
bedeuten, mit der Massgabe dass  $R_5$ ,  $R_6$  und  $R_7$  nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten.

Hervorzuheben sind diejenigen Verbindungen der Formel I, worin

- R Wasserstoff, Halogen,  $C_1-C_4$ -Alkyl, Methoxy, Aethoxy,  $C_1-C_2$ -Fluoralkoxy mit 1 bis 5 Fluoratomen;
- $\mathbf{R}_{1}$  und  $\mathbf{R}_{2}$  unabhänigig voneinander Wasserstoff, Halogen, Methyl oder Methoxy;
- $R_3$  und  $R_4$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl;
- $^{
  m R}_{
  m 5}$  und  $^{
  m R}_{
  m 6}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Methyl oder Trifluormethyl; und
- R<sub>7</sub> Wasserstoff, Trifluormethoxy, Fluoräthoxy mit 3 bis 5 Fluoratomen, den Rest



wobei  $R_8$  für Wasserstoff, Chlor, Trifluormethyl oder einen perhalogenierten Aethylrest steht, oder den Rest



wobei  $R_{10}$  und  $R_{11}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Methyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethyl und Y für ein Sauerstoff- oder Schwefelatom stehen, oder den Rest

wobei  $R_{12}$  und  $R_{13}$  für  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl stehen; bedeuten.

Hervorzuheben sind ferner diejenigen Verbindungen der Formel I, worin

R Wasserstoff;

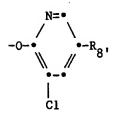
R, Wasserstoff, Halogen, Methyl oder Methoxy;

R, Halogen, Methyl oder Methoxy;

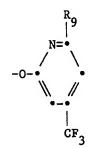
 $R_3$  und  $R_4$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl;

 $^{\rm R}_{\rm 5}$  und  $^{\rm R}_{\rm 6}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Methyl oder Trifluormethyl; und

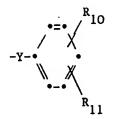
R, Wasserstoff, Trifluormethoxy, den Rest



wobei  $R_8$  für Wasserstoff, Chlor, Trifluormethyl oder einen perhologenierten Aethylrest steht, oder den Rest



wobei  $R_9$  für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Aethoxy steht, oder den Rest



wobei  $R_{10}$  und  $R_{11}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Methyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethyl und Y für ein Sauerstoff- oder Schwefelatom stehen, oder den Rest

wobei  $R_{12}$  und  $R_{13}$  für  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl stehen;

bedeuten.

Weiterhin bevorzugte Verbindungen der Formel I sind dadurch gekennzeichnet, dass R<sub>7</sub> in 4-Stellung am Phenylring steht;

dadurch gekennzeichnet, dass  $R_5$  Wasserstoff bedeutet und  $R_7$  in 5-Stellung am Phenylring steht;

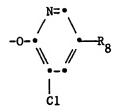
dadurch gekennzeichnet, dass R6 in 4-Stellung am Phenylring steht;

dadurch gekennzeichnet, dass R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> in 3- bzw. 5-Stellung am Phenylring stehen;

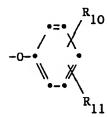
dadurch gekennzeichnet, dass R Wasserstoff bedeutet oder auch

dadurch gekennzeichnet, dass

- R Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Methoxy;
- R2 Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom oder Methoxy;
- R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> Wasserstoff;
- $^{
  m R}_{
  m 5}$  und  $^{
  m R}_{
  m 6}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor oder Methyl $_{
  m f}$
- $^{\mathrm{R}}$ 7 Trifluormethoxy, den Rest -0-CF $_2$ -CHF $_2$  oder den Rest



wobei R<sub>8</sub> für Trifluormethyl oder einen der Reste -CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>Cl, -CF<sub>2</sub>-CFCl<sub>2</sub>, -CCl<sub>2</sub>-CCl<sub>3</sub>, -CF<sub>2</sub>-CCl<sub>3</sub> oder -CF<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub> steht, oder den Rest



wobei  $\mathbf{R}_{10}$  und  $\mathbf{R}_{11}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Chlor stehen, oder den Rest



wobei  $R_{12}$  für Methyl und  $R_{13}$  für  $C_1-C_5$ -Alkyl stehen;

bedeuten.

Von besonderem Interesse wegen ihrer biologischen Wirkung sind solche Verbindungen der Formel I, worin  $R_7$  einen in 4-Stellung befindlichen Rest aus der Gruppe Trifluormethoxy,

bedeutet oder solche, worin  $R_7$  einen in 4-Stellung befindlichen Rest aus der Gruppe

bedeutet.

Unter dem Begriff Alkyl sind geradkettige und verzweigte Alkylreste und je nach Zahl der angegebenen Kohlenstoffatome beispielsweise folgende Gruppen zu verstehen: Methyl, Aethyl, Propyl, Butyl und Pentyl, sowie ihre Isomerne, wie z.B. Isopropyl, Isobutyl, tert.—Butyl, Isopentyl usw.

Unter dem Begriff Halogen im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist Fluor, Chlor und Brom zu verstehen, vorzugsweise Fluor und Chlor.

Die Verbindungen der Formel I können analog an sich bekannten Verfahren (vgl. deutsche Offenlegungsschrift Nr. 3135810A1) hergestellt werden.

So kann z.B. eine Verbindung der Formel I erhalten werden, indem man

## a) eine Verbindung der Formel II

mit einer Verbindung der Formel III

oder

## b) eine Verbindung der Formel IV

mit einer Verbindung der Formel V

$$\begin{array}{c|c}
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& &$$

umsetzt, wobei in den Formeln II bis V die Reste R bis R<sub>7</sub> die für Formel I oben angegebenen Bedeutungen haben, A Methoxy, Aethoxy oder Halogen, vorzugsweise Chlor, und B Methoxy oder Aethoxy bedeuten.

Die vorerwähnten Verfahren a) und b) werden vorzugsweise unter normalem Druck und durch direktes Erhitzen bzw. Verschmelzen der Reaktionspartner durchgeführt, wobei die Temperatur zwischen etwa 40° und 220°C, vorzugsweise zwischen 50° und 200°C, liegt. Die Umsetzungen können aber auch in Gegenwart eines inerten, verhältnismässig hoch siedenden Lösungs- oder Verdünnungsmittels durchgeführt werden, wobei die Umsetzungstemperatur zwischen etwa 80° und 200°C, vorzugsweise bei Rückflusstemperatur des verwendeten Lösungsmittels, liegt. Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel eignen sich z.B. ätherartige Verbindungen, wie Dibutyläther, Dioxan, Dimethoxyäthan, und verätherte Alkylenglykole; N,N-dialkylierte Carbonsäureamide; aliphatische, aromatische sowie halogenierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere Toluol, Xylole, Chlorbenzol; Dimethylsulfoxid sowie Ketone, z.B. Methylisopropylketon und Methylisobutylketon.

Die Umsetzung kann durch Zusatz von Katalysatoren, z.B. Borsäure, beschleunigt werden. Wenn beim Verfahren a) als Ausgangsmaterial z.B. ein Anilidooxalylchlorid der Formel II eingesetzt wird, verwendet man im allgemeinen eines der bekannten basischen Kondensationsmittel, z.B. Dialkylamine, Triäthylamin, Pyridin, Cholin und anorganische Basen, wie Na-Carbonat und Na- oder K-Bicarbonat.

Die als Ausgangsmaterialien verwendeten Aniline der Formeln III und IV sowie die Anilidooxalylderivate der Formeln II und V sind bekannt oder können analog bekannten Arbeitsweisen erhalten werden. Die Anilidooxalsäureester der Formeln II und V sind z.B. durch Umsetzung von Oxalsäuredialkylestern mit den entsprechenden Anilinen der Formeln IV bzw. III zugänglich (vgl. deutsche Offenlegungsschrift Nr. 3135810A1).

deutschen Offenlegungsschriften Nr. 3241138A1 bzw. 3240975A1 bekannt.

Aus der französischen Patentanmeldung Nr. 2 504 915 und der deutschen Offenlegungsschrift Nr. 3135810Al sind Oxalsäuredianilide mit unsymmetrischer Substitution in bezug auf die beiden Phenylreste bekannt. Die dort beschriebenen Verbindungen sollen als Stabilisierungsmittel für chlorierte Paraffine gegen Hitze und UV-Einwirkung bzw. zur Stabilisierung von Lacken und Lackierungen geeignet sein. Bei den erfindungsgemässen Verbindungen handelt es sich demgegenüber um neuartige Oxalsäuredianilide, die strukturspezifisch in erster Linie durch die Substituentenanordnung an den Phenylresten charakterisiert sind, und die überraschenderweise ausgezeichnete Wirksamkeit als Schädlingsbekämpfungsmittel, insbesondere im Pflanzenschutz, aufweisen. Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I ergibt sich aus ihrer sehr geringen Warmblütertoxizität bei guter Pflanzenverträglichkeit.

Insbesondere eignen sich die Verbindungen der Formel I zur Bekämpfung von Insekten der Ordnungen: Lepidoptera, Coleoptera, Homoptera,
Heteroptera, Diptera, Thysanoptera, Orthoptera, Anoplura, Siphona-

ptera, Mallophaga, Thysanura, Isoptera, Psocoptera und Hymenoptera, sowie von Vertretern der Ordnung Akarina der Familien: Ixodidae, Argasidae, Tetranchidae und Dermanyssidae.

Neben ihrer Wirkung gegenüber Fliegen, wie z.B. Musca domestica, und Mückenlarven können Verbindungen der Formel I auch zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Frassinsekten in Zier- und Nutzpflanzungen, insbesondere in Baumwollkulturen (z.B. Spodoptera littoralis und Heliothis virescens), sowie in Obst- und Gemüsekulturen (z.B. Laspeyresia pomonella, Leptinotarsa decemlineata und Epilachna varivestis) eingesetzt werden. Die Verbindungen der Formel I zeichnen sich durch eine ausgeprägte ovizide und vor allem larvizide Wirkung gegen Insekten, insbesondere Larven von fressenden Schadinsekten, aus. Werden Verbindungen der Formel I von adulten Insekten-Stadien mit dem Futter aufgenommen, so ist in vielen Fällen, insbesondere bei Coleopteren, wie z.B. Anthonomus grandis, eine verminderte Ei-Ablage und/oder reduzierte Schlupfrate festzustellen.

Die Verbindungen der Formel I können ferner zur Bekämpfung von Ektoparasiten, wie Lucilia sericata, an Haus- und Nutztieren eingesetzt werden, z.B. durch Tier-, Stall- und Weidebehandlung.

Die Verbindungen der Formel I eignen sich ferner zur Bekämpfung der folgenden Obst- und Gemüsekulturen befallenden Milbenspezies:
Tetranychus urticae, Tetranychus cinnabarinus, Panonychus ulmi, Broybia rubrioculus, Panonychus citri, Eriophyes piri, Eriophyes ribis, Eriophyes vitis, Tarsonemus pallidus, Phyllocoptes vitis und Phyllocoptruta oleivora.

Die gute pestizide Wirkung der erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I entspricht einer Abtötungsrate (Mortalität) von mindestens 50-60 % der erwähnten Schädlinge.

Die Wirkung der erfindungsgemässen Verbindungen bzw. der sie enthaltenden Mittel lässt sich durch Zusatz von anderen Insektiziden und/oder Akariziden wesentlich verbreitern und an gegebene Umstände anpassen. Als Zusätze kommen z.B. Vertreter der folgenden Wirkstoffklassen in Betracht: Organische Phosphorverbindungen, Nitrophenole und Derivate, Formamidine, Harnstoffe, Carbamate, Pyrethroide, chlorierte Kohlenwasserstoffe und Bacillus thuringiensis-Präparate.

Die Verbindungen der Formel I werden in unveränderter Form oder vorzugsweise zusammen mit den in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsmitteln eingesetzt und werden daher z.B. zu Emulsionskonzentraten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten, auch Verkapselungen in z.B. polymeren Stoffen in bekannter Weise verarbeitet. Die Anwendungsverfahren, wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Giessen, werden ebenso wie die Mittel den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt.

Die Formulierung, d.h. die den Wirkstoff der Formel I, bzw. Kombinationen dieser Wirkstoffe mit anderen Insektiziden oder Akariziden, und gegebenenfalls einen festen oder flüssigen Zusatzstoff enthaltenden Mittel, Zubereitungen oder Zusammensetzungen, werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, wie z.B. mit Lösungsmitteln, festen Trägerstoffen, und gegebenenfalls oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden).

Als Lösungsmittel können in Frage kommen: Aromatische Kohlenwasserstoffe, bevorzugt die Fraktionen C<sub>8</sub> bis C<sub>12</sub>, wie z.B. Xylolgemische oder substituierte Naphthaline, Phthalsäureester, wie Dibutyl- oder Dioctylphthalat, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan, Paraffine, Alkohole und Glykole sowie deren Aether und Ester, wie Aethanol, Aethylenglykol, Aethylenglykolmonomethyl- oder -äthyläther, Ketone, wie Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie

N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid, sowie gegebenenfalls epoxidierte Pflanzenöle, wie epoxidiertes Kokosnussöl oder Sojaöl, oder Wasser.

Als feste Trägerstoffe, z.B. für Stäubemittel und dispergierbare Pulver, werden in der Regel natürliche Gesteinsmehle verwendet, wie Calcit, Talkum, Kaolin, Montmorillonit oder Attapulgit. Zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften können auch hochdisperse Kieselsäuren oder hochdisperse saugfähige Polymerisate zugesetzt werden. Als gekörnte, adsorptive Granulatträger kommen poröse Typen, wie z.B. Bimsstein, Ziegelbruch, Sepiolit oder Bentonit, als nicht sorptive Trägermaterialien z.B. Calcit oder Sand in Frage. Darüberhinaus kann eine Vielzahl von granulierten Materialien anorganischer oder organischer Natur, wie insbesondere Dolomit oder zerkleinerte Pflanzenrückstände, verwendet werden.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach Art des zu formulierenden Wirkstoffes der Formel I oder der Kombinationen dieser Wirkstoffe mit andern Insektiziden oder Akariziden nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Unter Tensiden sind auch Tensidgemische zu verstehen.

Geeignete anionische Tenside können sowohl sog. wasserlösliche Seifen als auch wasserlösliche synthetische oberflächenaktive Verbindungen sein.

Als Seifen eignen sich die Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierten Ammoniumsalze von höheren Fettsäuren (C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>), wie z.B. die Na- oder K-Salze der Oel- oder Stearinsäure, oder von natürlichen Fettsäuregemischen, die z.B. aus Kokosnuss- oder Talgöl gewonnen werden können. Ferner sind als Tenside auch die Fettsäuremethyl-taurin-salze sowie modifizierte und nicht modifizierte Phospholipide zu erwähnen.

Häufiger werden jedoch sogenannte synthetische Tenside verwendet, insbesondere Fettsulfonate, Fettsulfate, sulfonierte Benzimidazolderivate oder Alkylarylsulfonate.

Die Fettsulfonate oder -sulfate liegen in der Regel als Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierte Ammoniumsalze vor und weisen im allgemeinen einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen auf, wobei Alkyl auch den Alkylteil von Acylresten einschliesst, z.B. das Na- oder Ca-Salz der Ligninsulfonsäure, des Dodecylschwefelsäureesters oder eines aus natürlichen Fettsäuren hergestellten Fettalkoholsulfatgemisches. Hierher gehören auch die Salze der Schwefelsäureester und Sulfonsäuren von Fettalkohol-Aethylenoxid-Addukten. Die sulfonierten Benzimidazolderivate enthalten vorzugsweise 2 Sulfonsäuregruppen und einen Fettsäurerest mit etwa 8-22 C-Atomen. Alkylarylsulfonate sind z.B. die Na-, Ca- oder Triäthanolaminsalze der Dodecylbenzolsulfonsäure, der Dibutylnaphthalinsulfonsäure oder eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensationsproduktes. Ferner kommen auch entsprechende Phosphate, wie z.B. Salze des Phosphorsäureesters eines p-Nonylphenol-(4-14)-Aethylenoxid-Adduktes, in Frage.

Als nichtionische Tenside kommen in erster Linie Polyglykolätherderivate von aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren und Alkylphenolen in Frage, die 3 bis 30 Glykoläthergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im (aliphatischen) Kohlenwasserstoffrest und 6 bis 18 Kohlenstoffatome im Alkylrest der Alkylphenole enthalten können. Weiterhin geeignete nichtionische Tenside sind die wasserlöslichen 20 bis 250 Aethylenglykoläthergruppen und 10 bis 100 Propylenglykoläthergruppen enthaltenden Polyäthylenoxidaddukte an Polypropylenglykol, Aethylendiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheit 1 bis 5 Aethylenglykoleinheiten.

Als Beispiele nichtionischer Tenside seien Nonylphenolpolyäthoxyäthanole, Ricinusölpolyglykoläther, Polypropylen-Polyäthylenoxidaddukte, Tributylphenoxypolyäthoxyäthanol, Polyäthylenglykol und
Octylphenoxypolyäthoxyäthanol erwähnt. Ferner kommen auch Fettsäureester von Polyoxyäthylensorbitan, wie das Polyoxyäthylensorbitantrioleat in Betracht.

Bei den kationischen Tensiden handelt es sich vor allem um quaternäre Ammoniumsalze, welche als N-Substituenten mindestens einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen enthalten und als weitere Substituenten niedrige, gegebenenfalls halogenierte Alkyl-, Benzyl- oder niedrige Hydroxyalkylreste aufweisen. Die Salze liegen vorzugsweise als Halogenide, Methylsulfate oder Aethylsulfate vor, z.B. das Stearyltrimethylammoniumchlorid oder das Benzyl-di-(2-chloräthyl)-äthylammoniumbromid.

Die in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside sind u.a. in folgenden Publikationen beschrieben:

"Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Rindgewood, New Jersey, 1979;
Dr. Helmut Stache "Tensid Taschenbuch", Carl Hanser Verlag München/Wien 1981.

Die pestiziden Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 %, insbesondere 0,1 bis 95 %, Wirkstoff der Formel I oder Kombinationen dieser Wirkstoffe mit andern Insektiziden oder Akariziden, 1 bis 99,9 % eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25 %, insbesondere 0,1 bis 20 %, eines Tensides. Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Zubereitungen, die wesentlich geringere Wirkstoffkonzentrationen aufweisen.

Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren, Entschäumer, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe zur Erzielung spezieller Effekte enthalten. Formulierungsbeispiele für Wirkstoffe der Formel I resp. Kombinationen dieser Wirkstoffe mit andern Insektiziden oder Akariziden (% = Gewichtsprozent)

1. Spritzpulver	a)	ь)	c)
Wirkstoff oder Wirkstoffkombination	25 %	50 <b>%</b>	75 %
Na-Ligninsulfonat	5 %	5 %	-
Na-Laurylsulfat	3 %	-	5 %
Na-Diisobutylnaphthalinsulfonat	-	6 %	10 %
Octylphenolpolyäthylenglykoläther (7-8 Mol AeO)	-	2 %	· <b>-</b>
Hochdisperse Kieselsäure	5 %	10 %	10 %
Kaolin	62 %	27 %	÷

Der Wirkstoff oder die Wirkstoffkombination wird mit den Zusatzstoffen gut vermischt und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

#### 2. Emulsions-Konzentrat

Wirkstoff oder Wirkstoffkombination	10 %
Octylphenolpolyäthylenglykoläther (4-5 Mol AeO)	3 %
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	3 %
Ricinusölpolyglykoläther (36 Mol AeO)	4 %
Cyclohexanon	30 %
Xylolgemisch	50 <b>%</b>

Aus diesem Konzentrat können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

3. Stäubemittel	a)	ь)
Wirkstoff oder Wirkstoffkombination	5 %	8 %
Talkum	95 %	-
Kaolin	-	92 %

Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem der Wirkstoff mit dem Träger vermischt und auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird.

#### 4. Extruder-Granulat

Wirkstoff oder Wirkstoffkombination	10 %
Na-Ligninsul fonat	2 %
Carboxymethylcellulose	1 %
Kaolin	87 %

Der Wirkstoff oder die Wirkstoffkombination wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert, granuliert und anschliessend im Luftstrom getrocknet.

#### 5. Umhüllungs-Granulat

Wirkstoff oder Wirkstoffkombination	3 %
Polyäthylenglykol (MG 200)	3 %
Kaolin	94 %

Der fein gemahlene Wirkstoff oder die Wirkstoffkombination wird in einem Mischer auf das mit Polyäthylenglykol angefeuchtete Kaolin gleichmässig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

## 6. Suspensions-Konzentrat

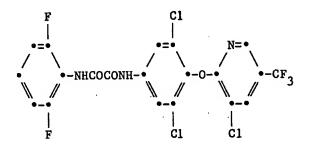
Wirkstoff oder Wirkstoffkombination	40 %
Aethylenglykol	10 %
Nonylphenolpolyäthylenglykoläther (15 Mol AeO)	6 %
Na-Ligninsulfonat	10 %
Carboxymethylcellulose	1 %
37%ige wässrige Formaldehyd-Lösung	0,2 %
Silikonöl in Form einer 75% igen wässrigen Emulsion	0,8 %
Wasser	32 %

Der fein gemahlene Wirkstoff oder die Wirkstoffkombination wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können.

### Beispiel 1:

Herstellung von N-(2,6-Difluorphenyl)-N'-[4-(3-chlor-5-trifluor-methyl-2-pyridyloxy)-3,5-dichlorphenyl]-oxalsäuredianilid:

Es werden 8,9 g 3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyl-2,6-dichlor-4-aminophenyläther und 5,4 g 2,6-Difluorphenylamino-oxo-essigsäuremethylester zusammen mit 20 ml Chlorbenzol während 3 Stunden unter Rühren zum Sieden erwärmt (Badtemperatur ca. 150°C). Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit Hexan versetzt, der Rückstand abgenutscht und mit Hexan gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus Toluol erhält man die Titelverbindung der Formel



als weisses kristallines Produkt vom Schmelzpunkt 202-203°C (Verbindung Nr. 1).

Analog den vorstehend beschriebenen Arbeitsweisen werden die folgenden Verbindungen der Formel I hergestellt:

Verbindung Vr.		Smp. [°C]
2	C1   	212-213
3	C1	174-176
4	F	209–211
5	•=• •-NH-CO-CO-NH-• •-OCF <sub>3</sub>	203-205
6	C1 -NH-CO-CO-NHCH <sub>3</sub> N=•	177-179

Verbindung Nr.		Smp. [°C]
7	F    -NH-CO-CO-NH    	183-185
8	F   	166-168
9	F CH <sub>3</sub> -NH-CO-CO-NH- CH <sub>3</sub> -O-CH <sub>3</sub> -O-CH <sub>3</sub>	144-146
10	F C1   N=• -NH-CO-CO-NH-• -O-• C1   C1   C1   C1   C1   C1   C1   C1	165–167
11	OCH <sub>3</sub> -NH-CO-CO-NH- OCH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	186-188

Verbindung Nr.		Smp. [°C]
12	OCH <sub>3</sub> NH-CO-CO-NHOCF <sub>2</sub> CFCl <sub>2</sub> Coch <sub>3</sub> Coch <sub>3</sub>	204-206
13	•=• C1   CH <sub>3</sub> •=• CH <sub>3</sub> •-NH-CO-CO-NH-• C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	74-76
14	CH <sub>3</sub> -NH-CO-CO-NH-  -NH-CO-CO-NH-  -CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CI  N=  N=  CF <sub>3</sub>	163-165
15	F CF3	140-142
16	•=• •-NH-CO-CO-NH-• •-CF <sub>3</sub>	137–140

Verbindung Nr.		Smp. [°C]
17	C1 -=- -NH-CO-CO-NH -OCF <sub>3</sub>	211-212
.18	Br   C1   N=• -NH-CO-CO-NH-• -O-• C1   C1   C1   C1   C1   C1	155-157
19	Br 	167-169
20	OCH <sub>3</sub> -NH-CO-CO-NH-  OCH <sub>3</sub> C1  N=  N=  CF <sub>3</sub> CI  CI  CI  CI  CI  CI  CI  CI  CI  C	205–207
21	Br 	172-173

Verbindung Nr.		Smp. [°C]
22	C1   -=NH-CO-CO-NH   C1	202–204
23	CH <sub>3</sub> NH-CO-CO-NH- CF <sub>3</sub> C1  N=  N= CF <sub>3</sub>	197-199
24	C1	225-227
25	C1	174-175
26	-NH-CO-CO-NH	169-170

Verbindung Nr.		Smp. [°C]
27	CH <sub>3</sub> -=• -NH-CO-CO-NH-• -O-F <sub>3</sub> -CF <sub>3</sub> -CF <sub>3</sub> -CF <sub>3</sub>	139-141
28	F C1	162-164
29	OCH <sub>3</sub>	139-141
30	Br 	169-171
31	F   	174-176

Verbindung		Smp. [°C]
32	OCH <sub>3</sub> NH-CO-CO-NH-   C1  N=  N=     C1  C1  C1  C1  C1	141-144
33	F   N=• N=• N=• -CF <sub>2</sub> -CFC1 <sub>2</sub>	206-208
34		188-190
35	F	157–159

Verbindung Nr.		Smp. [°C]
36	F	173–175
37	C1	157-159
38	F CH <sub>3</sub> -=• -NH-CO-CO-NH-•CF <sub>3</sub> C1	167-169
39	C1  -NH-CO-CO-NH-  -NH-CO-CO-NH-  -CF <sub>3</sub>	203-205

Verbindung Nr.	3	Smp. [°C]
40	CN	247-248
41	F C1   N=• -NH-CO-CO-NH-•	181-182
42	C1  NH-CO-CO-NH   C1  N=-  N      C1  N=-       C1  C1  C1	179-181
43	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C1	91-93

Verbindu Nr.	ing .	Smp. [°C]
44	F C1	147-149
45	C1	191-193
46	OC <sub>2</sub> F <sub>5</sub> -=•  -NH-CO-CO-NH-•  -CF <sub>3</sub> C1  N=•  N=•  CT  CI  CI  CI  CI	177-179

Verbindung Nr.

Smp. [°C]

Smp. [°C] Verbindung Nr. 51 233-235 | C1 C1 со-осн3 205-208 52 -NH-CO-CO-NH-C1 203-205 | C1 | C1 54 150-152 C1

C1

Verbindur Nr.	ng —	Smp. [°C]
55	O-CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> -NH-CO-CO-NH-   C1  N=  N-  -CF <sub>3</sub>	210-212
56 (СН <sub>З</sub>	C1 	160
57	C1	202–204
58	C1   N=•   C1   OF THE COLUMN	213-215

Verbi Nr.	ndung	Smp. [°C
59		217-219
60	C1NH-CO-CO-NH	229-231
61	C1NH-C0-C0-NH	208-210
62	C1	176–178
63	F-• NH-CO-CO-NH-• -O-CF <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	182-184

Verbindung Nr.

Smp. [°C]

Verbindung Nr. Smp. [\*C]

In entsprechender Weise wie vorstehend beschrieben sind auch die folgenden Verbindungen der Formel I herstellbar:

Verbindung

Nr.

# Beispiel 2: Wirkung gegen Musca domestica:

Je 50 g frisch zubereitetes Nährsubstrat für Maden wird in Becher eingewogen. Von einer 1 Gew.-%igen acetonischen Lösung des betreffenden Wirkstoffes wird eine bestimmte Menge auf das in den Bechern befindliche Nährsubstrat pipettiert, so dass sich eine Wirkstoffkonzentration von 400 ppm ergibt. Nach dem Durchmischen des Substrates lässt man das Aceton mindestens 20 Stunden lang verdampfen.

Dann werden pro Wirkstoff und Konzentration je 25 eintägige Maden von Musca domestica in die das so behandelte Nährsubstrat enthaltenden Becher gegeben. Nachdem sich die Maden verpuppt haben, werden die gebilderen Puppen durch Ausschwemmen mit Wasser von dem Substrat abgetrennt und in mit Siebdeckeln verschlossenen Gefässen deponiert. Die pro Ansatz ausgeschwemmten Puppen werden gezählt (toxischer Einfluss des Wirkstoffes auf die Madenentwicklung). Dann wird nach 10 Tagen die Anzahl der aus den Puppen geschlüpften Fliegen bestimmt.

Verbindungen der Formel I gemäss Beispiel 1 zeigen gute Wirkung im obigen Test.

#### Beispiel 3: Wirkung gegen Lucilia sericata:

Zu 9 ml eines Zuchtmediums wird bei 50°C 1 ml einer 0,5 Gew.-%
Aktivsubstanz enthaltenden wässrigen Zubereitung hinzugefügt. Nun
werden ca. 30 frisch geschlüpfte Lucilia sericata-Larven zum Zuchtmedium gegeben, und nach 48 und 96 Stunden wird die insektizide
Wirkung durch Ermittlung der Abtötungsrate festgestellt.

Verbindungen der Formel I gemäss Beispiel 1 zeigen in diesem Test gute Wirkung gegen Lucilia sericata.

## Beispiel 4: Wirkung gegen Aëdes aegypti:

Auf die Oberfläche von 150 ml Wasser, das sich in einem Behälter befindet, wird so viel einer 0,1 Gew.-%igen acetonischen Lösung des Wirkstoffes pipettiert, dass eine Konzentration von 800 ppm erhalten wird. Nach Verdunsten des Acetons wird der Behälter mit 30 bis 40 2-tägigen Aëdes-Larven beschickt. Nach 1, 2 und 5 Tagen wird die Mortalität geprüft.

Verbindungen der Formel I gemäss Beispiel 1 zeigen in diesem Test gute Wirkung gegen Aëdes aegypti.

# Beispiel 5: Insektizide Frassgift-Wirkung:

Ca. 25 cm hohe eingetopfte Baumwollpflanzen werden mit wässrigen Wirkstoffemulsionen besprüht, die den Wirkstoff in Konzentrationen von 400, 200, 50, 12,5 und 3,0 ppm enthalten.

Nach dem Antrocknen des Sprühbelages werden die Baumwollpflanzen mit Spodoptera littoralis- bzw. Heliothis virescens-Larven im dritten larvalen Stadium besiedelt. Der Versuch wird bei 24°C und 60 % relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Nach 120 Stunden wird die %-Mortalität der Test-Insekten bestimmt.

# Beispiel 6: Wirkung gegen Epilachna varivestis:

Etwa 15-20 cm hohe Phaseolus vulgaris-Pflanzen (Buschbohnen) werden mit wässrigen, den zu prüfenden Wirkstoff in Konzentrationen von 800 ppm enthaltenden Emulsions-Zubereitungen besprüht. Nach dem Antrocknen des Sprühbelages werden pro Pflanze 5 Larven von Epilachna varivestis (Mexikanischer Bohnenkäfer) im 4. larvalen Stadium angesetzt. Ueber die infestierten Pflanzen wird ein Plastikzylinder gestülpt, der mit einem Kupfer-Gazedeckel abgedeckt ist. Der Versuch wird bei 28°C und 60 % relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

Nach 2 und 3 Tagen wird die % Mortalität bestimmt. Zur Auswertung hinsichtlich allfälligem Frass-Schaden (Antifeeding-Effekt), Entwicklungs- und Häutungsstörungen werden die Versuchstiere während weiterer 3 Tage beobachtet.

Verbindungen der Formel I gemäss Beispiel l zeigen gute Wirkung im obigen Test.

# Beispiel 7: Ovizide Wirkung auf Heliothis virescens:

Entsprechende Mengenanteile einer benetzbaren pulverförmigen Formulierung, enthaltend 25 Gew. des zu prüfenden Wirkstoffes, werden mit jeweils soviel Wasser vermischt, dass sich eine wässrige Emulsion mit einer Wirkstoffkonzentration von 800 ppm ergibt.

In diese wirkstoffhaltige Emulsionen werden eintägige Eigelege von Heliothis auf Cellophan während drei Minuten eingetaucht und dann auf Rundfilter abgenutscht. Die so behandelten Gelege werden in Petrischalen ausgelegt und in der Dunkelheit aufbewahrt. Nach 6 bis 8 Tagen wird die Schlupfrate im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen festgestellt. Zur Auswertung wird die zur 100 %igen Abtötung der Eier erforderliche minimale Wirkstoffkonzentration bestimmt.

Verbindungen der Formel I gemäss Beispiel 1 zeigen gute Wirkung in obigem Test.

Beispiel 8: Wirkung auf Laspeyresia pomonella (Eier):

Abgelegte Eier von Laspeyresia pomonella, die nicht älter als

24 Stunden sind, werden auf Filterpapier für 1 Minute in eine
acetonisch-wässrige Lösung, enthaltend 800 ppm des zu prüfenden
Wirkstoffes, eingetaucht. Nach dem Antrocknen der Lösung werden die
Eier in Petrischalen ausgelegt und bei einer Temperatur von 28°C
belassen. Nach 6 Tagen wird der prozentuale Schlupf aus den behandelten Eiern bewertet und die %-Mortalität bestimmt.

Verbindungen der Formel I gemäss Beispiel 1 zeigen gute Wirkung in obigem Test.

Beispiel 9: Reproduktions-Beeinflussung von Anthonomus grandis:

Adulte Anthonomus grandis, die nach dem Schlupf nicht älter als

24 Stunden waren, werden in Gruppen zu jeweils 25 Käfern in Käfige

mit Gitterwänden überführt. Die mit den Käfern besetzten Käfige

werden sodann während 5 bis 10 Sekunden in eine acetonische Lösung,

enthaltend 1,0 Gew.% des zu prüfenden Wirkstoffes, eingetaucht.

Nachdem die Käfer wieder trocken sind, werden sie zur Kopulation und

Eiablage in abgedeckte und Futter enthaltende Schalen eingesetzt.

Abgelegte Eier werden zwei- bis dreimal wöchentlich mit fliessendem

Wasser ausgeschwemmt, gezählt, durch zwei- bis dreistündiges

Einlegen in ein wässriges Desinfektionsmittel desinfiziert und dann

in Schalen, die eine geeignete Larvaldiät enthalten, deponiert. Nach 7 Tagen wird untersucht, ob sich aus den deponierten Eiern Larven entwickelt haben.

Zur Ermittlung der Dauer des die Reproduktion beeinflussenden Effektes der zu prüfenden Wirkstoffe wird die Eiablage der Käfer während eines Zeitraums von etwa 4 Wochen überprüft. Die Bonitierung erfolgt anhand der Verminderung der Anzahl abgelegter Eier und der daraus geschlüpften Larven im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen.

Verbindungen der Formel I gemäss Beispiel 1 zeigen eine gute reproduktionsreduzierende Wirkung im obigen Test.

#### Beispiel 10: Akarizide Wirkung:

Phaseolus vulgaris Pflanzen werden 12 Stunden vor dem Test auf akarizide Wirkung mit einem infestierten Blattstück aus einer Massenzucht von Tetranychus urticae belegt. Die übergelaufenen beweglichen Stadien werden aus einem Chromatographiezerstäuber mit den emulgierten Testpräparaten derart besprüht, dass kein Ablaufen der Spritzbrühe eintritt. Die jeweils verwendeten Emulsionszubereitungen weisen eine Wirkstoffkonzentration von 800 ppm auf. Nach zwei und 7 Tagen werden Larven, Adulte und Eier unter dem Binokular auf lebende und tote Individuen ausgewertet; das Ergebnis wird in Prozenten ausgedrückt.

Während der "Haltezeit" stehen die behandelten Pflanzen in Gewächshauskabinen bei 25°C.

Verbindungen der Formel I gemäss Beispiel 1 zeigen im obigen Test gute Wirkung.

#### Beispiel 11: Wirkung gegen Anthonomus grandis (Adulte)

Zwei eingetopfte Baumwollpflanzen im 6-Blattstadium werden jeweils mit einer wässrigen benetzungsfähigen Emulsions-Zubereitung, enthaltend 50 bzw. 200 ppm des zu prüfenden Wirkstoffes besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages (nach etwa 1,5 Stunden) wird jede Pflanze mit 10 adulten Käfern (Anthonomus grandis) besiedelt. Plastikzylinder, deren obere Oeffnungen mit Gaze abgedeckt sind, werden dann über die behandelten, mit den Testtieren besiedelten Pflanzen gestülpt, um ein Abwandern der Käfer zu verhindern. Die so behandelten Pflanzen werden bei 25°C und etwa 60% relativer Luftfeuchtigkeit gehalten. Die Auswertung erfolgt nach 2, 3, 4 und 5 Tagen unter Zugrundelegung der prozentualen Mortalität der eingesetzten Testtiere (% Rückenlage) sowie der Antifeedant-Wirkung gegenüber unbehandelten Kontrollansätzen.

## Biologische Ergebnisse

Die nachstehende Tabelle zeigt Ergebnisse biologischer Prüfungen erfindungsgemässer Verbindungen auf der Basis der obigen biologischen Beispiele. Die Auswertung der Versuche erfolgt anhand der erhaltenen %-Mortalität unter Verwendung des folgenden Bewertungs-Index:

- A: 80 100 % Mortalität bei einer Konzentration von 3,0 ppm der geprüften Verbindung.
- B: 80 100 % Mortalität bei einer Konzentration von 12,5 ppm der geprüften Verbindung.
- C: 80 100 % Mortalität bei einer Konzentration von 50 ppm der geprüften Verbindung.
- D: 80 100 % Mortalität bei einer Konzentration von 100 ppm der geprüften Verbindung.
- E: 80 100 % Mortalität bei einer Konzentration von 200 ppm der geprüften Verbindung.
- F: 80 100 % Mortalität bei einer Konzentration von 400 ppm der geprüften Verbindung;
- -: nicht geprüft.

Verbindung Nr	pestizide Wirksamkeit			
	Spodoptera (Beispiel 5)	Heliothis (Beispiel 5)	Anthonomus (Beispiel 11)	
1	В	· C	E	
4	F	_	c	
10	A	В	Č	
13	F			
17	F .	Í -	_	
18	C	_	_	
20	E	_	_	
23	F	_	_	
24	F	i -	_	
27	C	D	E	
28	C	F	F	
32	F	_	_	
35	F	_	_	
39	A	E	<b>_</b> ·	
40	D	_	_	
41	F	_	_	
42	В	F	_	
43	F	_	_	
44	F	_	_	
45	F		-	

#### Patentansprüche

## 1. Verbindung der Formel I

worin

R Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Methoxy, Aethoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Fluoralkoxy mit 1 bis 5 Fluoratomen;

R<sub>1</sub> Wasserstoff, Halogen, Methyl, Methoxy, Aethoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Fluor-alkoxy mit 1 bis 5 Fluoratomen, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylthio oder Cyano;

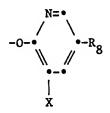
R, Wasserstoff, Halogen, Methyl oder Methoxy;

 $R_3$  und  $R_4$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl;

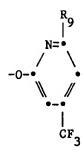
R<sub>5</sub> Wasserstoff, Halogen, Methyl, Acetyl oder Trifluormethyl;

R<sub>6</sub> Wasserstoff, Halogen, Methyl, Trifluormethyl oder Carbalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil; und

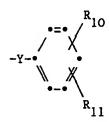
R<sub>7</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Fluoralkyl mit 1 bis 7 Fluoratomen, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkoxy mit 1 bis 7 Halogenatomen, oder den Rest



wobei  $R_8$  für Wasserstoff, Chlor, Trifluormethyl oder einen perhalogenierten Aethylrest und X für Wasserstoff oder Chlor stehen, oder den Rest



wobei  $R_9$  für Wasserstoff, Chlor, Brom, Methoxy oder Aethoxy steht, oder den Rest



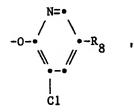
wobei  $R_{10}$  und  $R_{11}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Methyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethyl und Y für ein Sauerstoff- oder Schwefelatom stehen, oder den Rest

wobei  $\rm R^{}_{12}$  und  $\rm R^{}_{13}$  für  $\rm C^{}_1$ - $\rm C^{}_5$ -Alkyl stehen, bedeuten, mit der Massgabe, dass  $\rm R^{}_5$ ,  $\rm R^{}_6$  und  $\rm R^{}_7$  nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten.

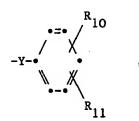
- 2. Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
- Wasserstoff, Halogen,  $C_1-C_4$ -Alkyl, Methoxy, Aethoxy,  $C_1-C_2$ -Fluoralkoxy mit 1 bis 5 Fluoratomen;
- R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Methyl oder Methoxy;

R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl;
R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> unabhängig voneinander Wassertoff, Halogen, Methyl oder
Trifluormethyl; und

Wasserstoff, Trifluormethoxy, Fluoräthoxy mit 3 bis 5 Fluoratomen, den Rest



wobei  $R_8$  für Wasserstoff, Chlor, Trifluormethyl oder einen perhalogenierten Aethlyrest steht, oder den Rest



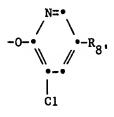
wobei  $R_{10}$  und  $R_{11}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Methyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethyl und Y für ein Sauerstoff- oder Schwefelatom stehen, oder den Rest



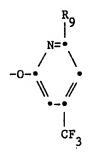
wobei  $R_{12}$  und  $R_{13}$  für  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl stehen;

bedeuten.

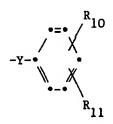
- 3. Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
- R Wasserstoff,
- R, Wasserstoff, Halogen, Methyl oder Methoxy;
- R, Halogen, Methyl oder Methoxy;
- $R_3$  und  $R_4$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl;
- $^{
  m R}_{
  m 5}$  und  $^{
  m R}_{
  m 6}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Methyl oder Trifluormethyl; und
- R7 Wasserstoff, Trifluormethoxy, den Rest



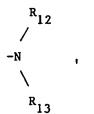
wobei  $R_8$  für Wasserstoff, Chlor, Trifluormethyl oder einen perhologenierten Aethylrest steht, oder den Rest



wobei  $R_{\rm g}$  für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Aethoxy steht, oder den Rest



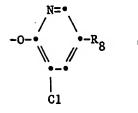
wobei R<sub>10</sub> und R<sub>11</sub> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halögen, Methyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethyl und Y für ein Sauerstoff- oder Schwefelatom stehen, oder den Rest



wobei  $R_{12}$  und  $R_{13}$  für  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl stehen;

bedeuten.

- 4. Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_7$  in 4-Stellung am Phenylring steht.
- 5. Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_5$  Wasserstoff bedeutet und  $R_7$  in 5-Stellung am Phenylring steht.
- 6. Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_6$  in 4-Stellung am Phenylring steht.
- 7. Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_5$  und  $R_6$  in 3- bzw. 5-Stellung am Phenylring stehen.
- 8. Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass R Wasserstoff bedeutet.
- 9. Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1, 2 und 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass
- R, Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Methoxy;
- R, Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom oder Methoxy;
- R3 und R4 Wasserstoff;
- $R_5$  und  $R_6$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor oder Methyl;
- R<sub>7</sub> Trifluormethoxy, dem Rest -O-CF<sub>2</sub>-CHF<sub>2</sub> oder den Rest



wobei R<sub>8</sub> für Trifluormethyl oder einen der Reste -CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>Cl, -CF<sub>2</sub>-CFCl<sub>2</sub>, -CCl<sub>2</sub>-CCl<sub>3</sub>, -CF<sub>2</sub>-CCl<sub>3</sub>oder -CF<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub> steht, oder den Rest

wobei  $\mathbf{R}_{10}$  und  $\mathbf{R}_{11}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Chlor stehen, oder den Rest

wobei  $R_{12}$  für Methyl und  $R_{13}$  für  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl stehen;

bedeuten.

10. Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass R<sub>7</sub> einen in 4-Stellung befindlichen Rest aus der Gruppe Trifluormethoxy,

bedeutet.

ll. Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_7$  einen in 4-Stellung befindlichen Rest aus der Gruppe

bedeutet.

# 12. Verbindung gemäss Anspruch 10 der Formel

# 13. Verbindung gemäss Anspruch 10 der Formel

14. Verbindung gemäss Anspruch 10 der Formel

15. Verbindung gemäss Anspruch 11 der Formel

16. Verbindung gemäss Anspruch 10 der Formel

17. Verbindung gemäss Anspruch 5 der Formel

18. Verbindung gemäss Anspruch 10 der Formel

19. Verbindung gemäss Anspruch 1 der Formel

20. Verbindung gemäss Anspruch 10 der Formel

21. Verbindung gemäss Anspruch 10 der Formel

22. Verbindung gemäss Anspruch 10 der Formel

23. Verbindung gemäss Anspruch 10 der Formel

24. Verbindung gemäss Anspruch 11 der Formel

25. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I gemäss den Ansprüchen 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass man a) eine Verbindung der Formel II

$$\begin{array}{c}
R_1 \\
\downarrow \\
\bullet = \bullet \\
\downarrow \\
R \\
R_2
\end{array}$$
(11)

mit einer Verbindung der Formel III

$$\begin{array}{c}
R_{5} \\
R_{6}
\end{array}$$

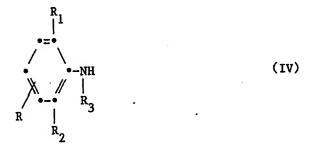
$$\begin{array}{c}
R_{6}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R_{4}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R_{7}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R_{7}
\end{array}$$

oder
b) eine Verbindung der Formel IV



mit einer Verbindung der Formel V

umsetzt, wobei in den Formeln II bis V die Reste R bis R<sub>7</sub> die in den Ansprüchen 1 bis 11 angegebenen Bedeutungen haben, A Methoxy, Aethoxy oder Halogen, vorzugsweise Chlor, und B Methoxy oder Aethoxy bedeuten.

- 26. Schädlingsbekämpfungsmittel, welches als aktive Komponente eine Verbindung gemäss den Ansprüchen 1 bis 24 zusammen mit geeigneten Trägern und/oder anderen Zuschlagstoffen enthält.
- 27. Verwendung einer Verbindung gemäss den Ansprüchen 1 bis 24 zur Bekämpfung von Insekten.
- 28. Verwendung gemäss Anspruch 27 zur Bekämpfung larvaler Stadien pflanzenschädigender Insekten.
- 29. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten, dadurch gekennzeichnet, dass man die Insekten bzw. deren verschiedene Entwicklungsstadien oder deren Aufenthaltsort mit einer pestizid wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I gemäss den Ansprüchen 1 bis 14 oder mit einem Mittel enthaltend neben Zusatz- und Trägerstoffen eine pestizid wirksame Menge dieser Verbindung, in Kontakt bringt oder behandelt.

FO 7.5/EIC/sch\*/jt\*



# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

	EINSCHLÄG	IGE DOKUMENTE		EP 84810411.3
(ategorie	Kennzeichnung des Dokumen der maßg	its mit Angabe, soweit erforderlich, eblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
х	<u>DE - B - 1 911 8</u> * Ansprüche 1		1-3,8, 25	C 07 C 103/375 C 07 C 102/00 C 07 C 149/42
х	DE - A - 2 139 7  * Anspruch *	81 (SANDOZ AG)	1-3,8	C 07 D 213/64 A 01 N 37/22 A 01 N 43/40
х •.	DE - A - 1 907 4  * Ansprüche 1		1-3,8, 25	
x	DE - B - 1 568 3  * Anspruch 1	851 (CIBA-GEIGY AG) *	1-3,8	
x	GB - A - 1 177 C * Ansprüche 1	095 (CIBA LIMITED)	1-3,8,	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)  C 07 C 103/00
X	* Ansprüche		1-3,8	C 07 C 149/00 C 07 D 213/00
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche		Prüler HOFBAUER
X : vo Y : vo ar A : te O : ni	WIEN  ATEGORIE DER GENANNTEN Dien besonderer Bedeutung allein in besonderer Bedeutung in Verlideren Veröffentlichung derselbsichnologischer Hintergrund chtschriftliche Offenbarung wischenliteratur er Erfindung zugrunde liegende 1	betrachtet nach c bindung mit einer D: in der en Kategorie L: aus ar å: Mitgli	dem Anmelded Anmeldung a ndern Gründer	nent, das jedoch erst am ode latum veröffentlicht worden is ngeführtes Dokument ' n angeführtes Dokument m Patentfamilie, überein-